

*На правах рукописи*



Михалкина Ольга Геннадьевна

**ПОЛУЧЕНИЕ И ХАРАКТЕРИСТИКИ СОЕДИНЕНИЙ  $\text{LnF}_3$ ,  $\text{LnSF}$   
В МИКРО- И НАНОСОСТОЯНИЯХ.  
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМАХ  
 $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ )**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Тюмень – 2013

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет»

Научный руководитель доктор химических наук, профессор  
**Андреев Олег Валерьевич**

Официальные оппоненты: **Пимнева Людмила Анатольевна**  
доктор химических наук, профессор,  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего  
профессионального образования «Тюменский  
государственный архитектурно-строительный  
университет», заведующий кафедрой общей и  
специальной химии

**Митрошин Олег Юрьевич**  
кандидат химических наук,  
ООО «Тюменский нефтяной научный центр»,  
главный специалист

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное  
учреждение науки Институт химии твердого  
тела Уральского отделения Российской  
академии наук

Защита состоится «05» декабря 2013 г. в 13 часов 30 минут на заседании диссертационного совета Д212.274.11 при Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет» по адресу: 625003, г. Тюмень, ул. Перекопская, 15а, аудитория 410.

С диссертацией можно ознакомиться в информационно-библиотечном центре Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Тюменский государственный университет».

Автореферат разослан «01» ноября 2013 года.

Ученый секретарь диссертационного совета  
кандидат химических наук



Нестерова Н.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Фториды редкоземельных элементов (РЗЭ)  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ ) в микро- и наноразмерных состояниях используются для приготовления активных и пассивных элементов лазерной нанокерамики, перспективны в биомедицинских приложениях [1-3]. Фторсульфиды РЗЭ  $\text{LnSF}$  и соединения  $\text{ALn}_2\text{S}_2\text{F}_4$  ( $\text{A} = \text{Ca}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ ) перспективны в оптическом приборостроении и в качестве пигментов [4-5].

При получении фторидов РЗЭ воздействием фторирующих агентов на оксиды в продуктах присутствуют примесные фазы оксифторидов РЗЭ, что влияет на свойства образцов фторидов и ограничивает области их применения. Актуальна разработка новых методов получения соединений  $\text{LnF}_3$  без примеси оксифторидных фаз, а также в наносостоянии. Перспективными исходными веществами для получения соединений  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ ) с микро- и наноразмерными частицами являются полуторные сульфиды  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , реакционная способность которых по отношению к водному раствору фтороводородной кислоты не изучалась.

Соединения  $\text{LnSF}$  получают в плотно спеченном или литом состоянии [5-6], актуальна разработка методов получения порошков соединений  $\text{LnSF}$ . В качестве исходных компонентов для приготовления шихты при получении  $\text{LnSF}$  перспективно использовать соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ ) или готовить шихту действием эквивалентного количества водного раствора  $\text{HF}$  на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ). Не установлены кинетические характеристики получения порошков соединений  $\text{LnSF}$ . Не установлены энтальпии плавления соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ ).

Для соединений  $\text{CaLn}_2\text{S}_2\text{F}_4$ ,  $\text{SrLn}_2\text{S}_2\text{F}_4$ , образующихся по ряду РЗЭ от  $\text{La}$  до  $\text{Er}$ , определены кристаллохимические характеристики [5-6]. Соотношение ионных радиусов  $r\text{Ca}^{2+} : r\text{Sr}^{2+} : r\text{Ba}^{2+} = 0,104 : 0,120 : 0,132$  нм [7] позволяет прогнозировать образование соединений состава  $1\text{BaF}_2 : 2\text{LnSF}$ . Не обнаружено сведений по изучению фазовых равновесий в системах  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Gd}$ ).

**Цель** работы состоит в установлении закономерностей образования микро- и наноразмерных порошков соединений  $\text{LnF}_3$ ,  $\text{LnSF}$  в процессах кристаллизации и твердофазных взаимодействий, в определении энтальпии плавления соединений  $\text{LnSF}$ , в изучении фазовых равновесий в системах  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ).

### Задачи исследования:

1. Изучить закономерности образования соединений  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) в микро- и наноразмерном состоянии при взаимодействии соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  с водным раствором  $\text{HF}$ .
2. Изучить реакционную способность и закономерности образования порошков соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) из шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  в зависимости от размера частиц фторида и температуры обработки шихты.

3. Изучить реакционную способность и закономерности образования порошков соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) из шихты, полученной действием эквивалентного количества  $\text{HF}$  на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ), в зависимости от температуры обработки шихты.
4. Установить методом синхронного термического анализа температуры и энтальпии плавления соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ ).
5. Определить кристаллохимические и физико-химические характеристики новых соединений  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ).
6. Изучить фазовые равновесия в системах  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ).

#### **Научная новизна:**

В результате взаимодействия соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  с водным раствором  $\text{HF}$  и кристаллизации осадков, получены микро- и наноразмерные частицы фторидов  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). В ряду соединений от  $\text{LnF}_3$  до  $\text{NdF}_3$  со структурным типом тисонита происходит закономерное увеличение минимальных различимых частиц с 50 до 75 нм. Соединение  $\text{SmF}_3$  получено в метастабильной гексагональной модификации с частицами размером 190-230 нм.

Установлено влияние размерности частиц соединений  $\text{LnF}_3$  (микро- и нано-) и температуры обработки шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  (970 и 1070 К) на скорость образования соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). По кинетическим уравнениям Гистлинга-Броунштейна и сжимающейся сферы определено соотношения констант скоростей получения соединений  $\text{LnSF}$ .

При воздействии раствора  $\text{HF}$  на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ) образуется осадок, состоящий из фаз  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LnF}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , термическая обработка которого в потоке сульфидирующих газов приводит к образованию соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). По кинетическому уравнению Гистлинга-Броунштейна определено соотношение констант скоростей получения соединений  $\text{LnSF}$  при 970 и 1070 К.

Методом синхронного термического анализа определены температуры и энтальпии плавления соединений:  $\text{LaSF}$  ( $T_{\text{пл}} = 1713 \pm 7$  К,  $\Delta H = 45,7 \pm 4,6$  кДж/моль);  $\text{CeSF}$  ( $T_{\text{пл}} = 1683 \pm 7$  К,  $\Delta H = 40,7 \pm 4,1$  кДж/моль),  $\text{PrSF}$  ( $T_{\text{пл}} = 1661 \pm 7$  К,  $\Delta H = 39,7 \pm 4,0$  кДж/моль),  $\text{NdSF}$  ( $T_{\text{пл}} = 1654 \pm 7$  К,  $\Delta H = 40,2 \pm 4,0$  кДж/моль),  $\text{SmSF}$  ( $T_{\text{пл}} = 1587 \pm 7$  К,  $\Delta H = 36,1 \pm 3,6$  кДж/моль), в изменении которых в ряду соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) проявляется тетрадный эффект.

Впервые получены соединения  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) ромбической сингонии, пр.гр.  $A2_1am$  с параметрами э.я.:  $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{S}_3\text{F}_4$   $a = 0,7079$  нм,  $b = 0,7677$  нм,  $c = 0,4278$  нм, плавящееся инконгруэнтно при  $1581 \pm 7$  К;  $\text{Ba}_2\text{Ce}_2\text{S}_3\text{F}_4$   $a = 0,7014$  нм,  $b = 0,7592$  нм,  $c = 0,4237$  нм, плавящееся инконгруэнтно при  $1553 \pm 7$  К.

В системе  $\text{BaF}_2 - \text{LaF}_3 - \text{La}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  соединение  $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{S}_3\text{F}_4$  при 1170 К находится в равновесии с соединениями и твердыми растворами, образующими данную систему, выделено 7 подчиненных треугольников.

**Практическая значимость.** Установленные закономерности кристаллизации осадков соединений  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) при воздействии водного раствора  $\text{HF}$  на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  составили основу способа получения микро- и наноразмерных частиц  $\text{LnF}_3$ , получен патент РФ № 2445269. Впервые разработаны способы получения порошков соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) при термической обработке шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с микро- и наноразмерными частицами фторидов или из шихты, приготовленной действием эквивалентного количества  $\text{HF}$  на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{LnSF} : 2\text{HF}$ ), получен патент РФ № 2458862. Определены энтальпии плавления соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ ), являющиеся справочными данными.

Установлены кристаллохимические и физико-химические характеристики соединений  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ), являющиеся справочными величинами. Изучены фазовые равновесия в системах  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ), полученные данные по фазовым превращениям являются справочным материалом и опубликованы в открытой печати.

**На защиту выносятся:**

1. Закономерности образования соединений  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) в микро- и наноразмерном состоянии при взаимодействии соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  с водным раствором  $\text{HF}$  и влияние термической обработки на изменение морфологии полученных частиц соединений  $\text{LnF}_3$ .
2. Закономерности образования порошков соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) из шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$ , содержащей микро- и наноразмерные частицы фторидов.
3. Закономерности образования порошков соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) из шихты, приготовленной действием эквивалентного количества водного раствора  $\text{HF}$  на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ).
4. Впервые установленные энтальпии плавления соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и закономерности изменения температур и энтальпий плавления.
5. Кристаллохимические и физико-химические характеристики впервые полученных соединений  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ).
6. Закономерности изменения фазовых равновесий в системах  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ).

**Достоверность** экспериментальных данных определяется применением комплекса физико-химических методов анализа с использованием современного высокотехнологичного оборудования и программного обеспечения.

**Апробация работы.** Материалы диссертационной работы представлены на: IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 5-9 июля 2010); V Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН-2010» (Воронеж, 3-8 октября 2010); XIX Менделеевском съезде по

общей и прикладной химии (Волгоград, 25-30 сентября 2011); Всероссийской научной конференции «Химия твердого тела и функциональные материалы». (Екатеринбург, 6-10 февраля 2012); 9-ой Всероссийской конференции «Химия фтора» (Москва, 22-26 октября 2012).

**Публикации.** Результаты исследований опубликованы в 11 научных работах, в том числе 4 статьи в рецензируемых научных журналах, 2 патента РФ № 2445269, № 2458862.

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг., ГК 6к/143-09 (П 646), НИР государственного задания (шифр 3.3763.2011 (7-12)).

**Личный вклад автора** заключается в участии совместно с руководителем в постановке задач, решаемых в диссертационной работе, и выборе объектов исследования. Результаты, представленные в работе, получены самим автором, либо при его непосредственном участии.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы (154 источника), приложения. Работа изложена на 154 страницах, включает 64 рисунка и 30 таблиц, приложение включает 9 рисунков и 5 таблиц.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы и практическая значимость диссертационной работы, сформулированы цель, научная новизна, указаны основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** обобщены литературные данные по кристаллографическим и физико-химическим характеристикам, получению и применении соединений  $\text{LnF}_3$ ,  $\text{LnSF}$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{ALn}_2\text{S}_2\text{F}_4$  ( $A = \text{Ca}, \text{Sr}$ ;  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}, \text{Y}$ ); по фазовым равновесиям в системах  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3$ ,  $\text{BaS} - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{AF}_2 - \text{LnSF}$  ( $A = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}$ ;  $\text{Ln} = \text{La} - \text{Lu}$ ),  $\text{BaF}_2 - \text{BaS}$ ; по структурам и свойствам образующихся в системах соединений. В заключении приведены выводы по литературному обзору.

**Вторая глава** посвящена описанию методов получения сульфидных соединений и физико-химических методов анализа. Сульфиды редкоземельных элементов получены из товарных оксидов в потоке сульфидирующих газов ( $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CS}_2$ ) при 1270-1450 К в течение 5-15 ч до исчезновения на рентгенограммах рефлексов оксисульфидных фаз.

Образцы заданных составов в системах  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) получали сплавлением исходных компонентов в графитовых тиглях в течение 2 мин по 3 цикла на установке токов высокой частоты в атмосфере аргона. Образцы отжигались в зауглероженных вакуумированных и отпаянных кварцевых ампулах при 970 К в течение 5500 ч, при 1170 К в течение 300 ч.

**Физико-химические методы анализа.** Исследование образцов *рентгенофазовым анализом (РФА)* проводили на дифрактометрах «ДРОН-3» и «ДРОН-7» с использованием  $\text{CuK}_\alpha$  – излучения ( $\text{Ni}$  – фильтр). Рентгенограммы порошкообразных образцов сняты в интервале углов дифракции  $5^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$ .

При расчете и построении зависимости «параметр элементарной ячейки-состав» использовали программный комплекс «PDWin 4.0». Параметры элементарных ячеек фаз с кубической сингонией определяли с точностью  $\pm 0,0001$  нм, для соединений с гексагональной и ромбической сингонией с точностью  $\pm 0,0005-0,001$  нм. Для веществ с более низкой симметрией, параметры элементарной ячейки определяли с точностью  $\pm 0,001-0,003$  нм. Количественный РФА проводили по методу внутреннего стандарта.

Для определения температур и энтальпии плавления соединений применяли *синхронный термический анализ (СТА)*. Измерения проводили на установке STA 449 F3 Jupiter, с W3%Re-W25%Re термопарой (рабочий интервал температур  $295-2270\text{K} \pm 0,3\text{K}$ ), с использованием программного обеспечения «Proteus-6». Для хорошего теплового контакта между образцом и сенсором теплового потока, пробы образца отбирали массой 100-120 мг и взвешивали на встроенных микровесах с точностью  $\pm 0,01$  мг. Анализ проводили в инертной атмосфере гелия (He 99,99999%, ТУ 14299304-002-2000) со скоростью подачи газа 20 мл/мин. Градуировочная зависимость величины  $\Delta H/S$  от температур плавления для установки STA 449 F3 Jupiter построена по реперным веществам: Au, Cu<sub>2</sub>S, SrF<sub>2</sub>, MnS [8] и использовалась для определения энтальпии плавления соединений LnSF (Ln = La – Nd, Sm).

*Микроструктурный и дюротметрический анализы (МСА и ДМА)*. Изучение микроструктуры проводили на полированных образцах для установления последовательности кристаллизации, количества фаз, размера зерен кристаллов с использованием оптического металлографического микроскопа «МЕТАМ РВ – 22». ДМА проводили на приборе «ПМТ – 3М» методом Виккерса с нагрузкой на индентор 20-40 г. Погрешность определения микротвердости 5-7 % от измеряемой величины.

*Метод растровой электронной микроскопии (РЭМ)* применяли для изучения морфологии частиц порошков соединений Ln<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, LnF<sub>3</sub>, LnSF и проведения рентгеноспектрального микроанализа образцов. Исследования проводили на растровом электронном микроскопе JSM-6510LV фирмы JEOL при ускоряющем напряжении 20-30 кВ. Расстояние от поверхности образца до объективной линзы составляло 10 мм. Для снятия поверхностного заряда образцы покрывали тонкой углеродной пленкой.

*Метод инфракрасной спектроскопии (ИКС)* использовали для установления наличия сорбционной воды в порошках соединений LnF<sub>3</sub>. Исследования образцов проводили на ИК Фурье-спектрометре ФСМ 1201 в среднем ИК-диапазоне (2,5-20 мкм). Таблетки для исследования готовили из смеси 1 мг образца и 200 мг сухого KBr, с последующим измельчением и прессованием смеси под вакуумом. Таблетку помещали на пути луча и записывали спектр, в качестве луча сравнения использовали луч источника.

*Графическое построение двух- и трехкомпонентных систем* выполнено в компьютерных программах «Edstate 2D» и «Edstate 3D».

**Третья глава** посвящена установлениям закономерностей образования соединений LnF<sub>3</sub> (Ln = La – Nd, Sm, Gd) в микро- и наноразмерном состоянии

при взаимодействии соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  с водным раствором  $\text{HF}$ ; изучению связи реакционной способности исходных веществ с их строением и условиями осуществления химической реакции. На способ получения соединений  $\text{LnF}_3$  при взаимодействии порошков  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  с водным раствором  $\text{HF}$  получен патент РФ № 2445269.

Соединения  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) получали воздействием водного раствора  $\text{HF}$  на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , осадок промывали дистиллированной водой и высушивали под вакуумом или на воздухе при температурах не выше 370 К.

При взаимодействии соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) с водным 5-50% раствором  $\text{HF}$  протекает экзотермическая реакция, например:



По данным ИКС порошки  $\text{LnF}_3$ , высушенные на воздухе при температурах не выше 370 К, содержат сорбированную воду, на спектрах присутствуют валентные ( $3000\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ ) и деформационные ( $1640$  и  $1402 \text{ см}^{-1}$ ) колебания ОН-групп (рис. 1 А, Б). Сорбированная вода удаляется сушкой в вакууме в течение 5-7 часов при температурах не выше 370 К или прокаливанием при 570-870 К в парах продуктов пиролиза фторопласта [9] (рис. 1 В, Г), общая потеря массы при прокаливании составила 6,5-7 %.

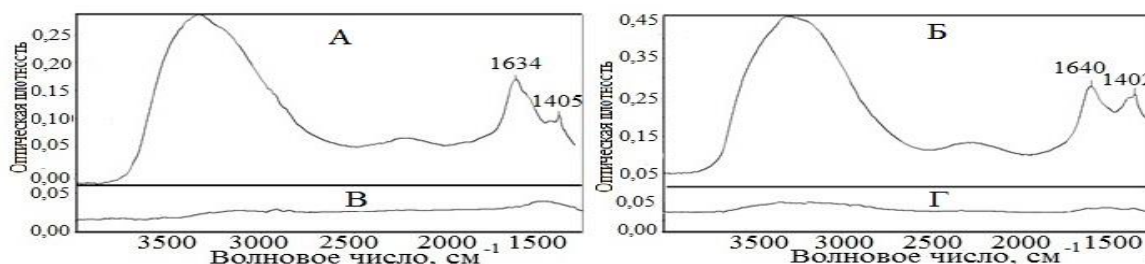


Рис. 1. ИК-спектры порошков соединений  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ). Порошки: А –  $\text{LaF}_3$ ; Б –  $\text{GdF}_3$  высушенные на воздухе при 360 К; В –  $\text{LaF}_3$  термически обработан при 670 К в парах продуктов пиролиза фторопласта в течение 7 минут; Г –  $\text{GdF}_3$  термически обработан при 670 К в парах продуктов пиролиза фторопласта в течение 12 минут.

На дифрактограммах соединений  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Gd}$ ), высушенных на воздухе или в вакууме при температурах не выше 370 К, наблюдается значительный фон и размытость рефлексов (рис. 2 А, В) косвенно свидетельствующих об образовании наноразмерных частиц. Определены размеры частиц по формуле Селякова – Шерера:  $D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta}$ ; где  $D$  – область

когерентного рассеяния (ОКР) излучения частицами;  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;  $\theta$  – угол дифракции;  $\beta$  – полуширина пика рентгеновской дифракции [10].

Термическая обработка порошков во фторирующей атмосфере при температурах выше 550 К приводит к сужению линий на дифрактограммах (рис. 2. Б, Г), что свидетельствует об увеличении размера частиц. По данным РФА соединения  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) однофазны, кристаллохимические характеристики соответствуют литературным данным (табл. 1).



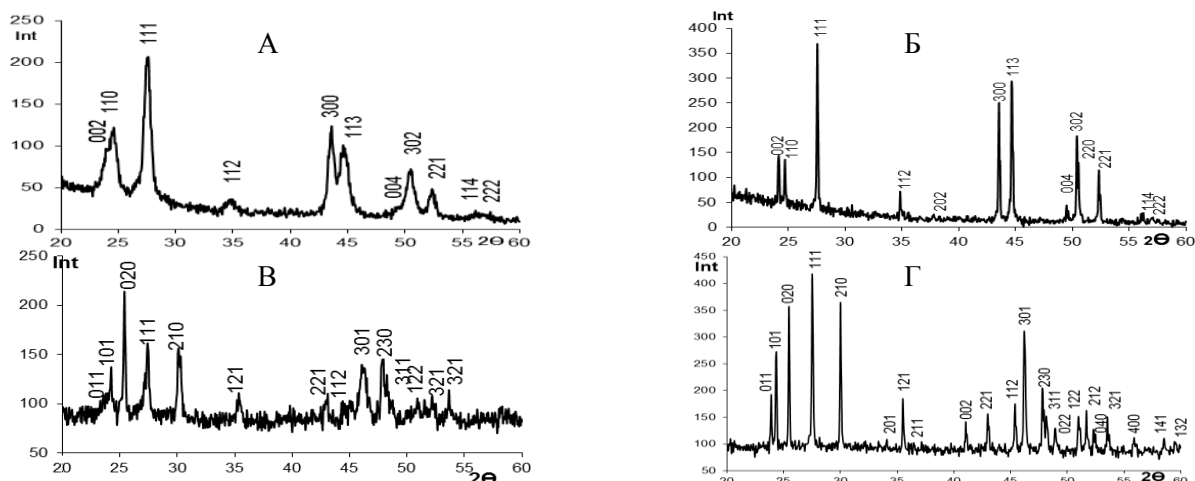


Рис. 2. Дифрактограммы соединений  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ): А –  $\text{LaF}_3$ , В –  $\text{GdF}_3$  после высушивания на воздухе при температурах не более 360 К; Б –  $\text{LaF}_3$ , Г –  $\text{GdF}_3$  термически обработанные при 570 К в парах продуктов пиролиза фторопласта. Дифрактометр Дрон-7,  $\text{CuK}\alpha$ , Ni-фильтр.

Фторид самария при взаимодействии соединения  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  с водным раствором  $\text{HF}$  с последующим высушиванием до 370 К получен в высокотемпературной модификации гексагональной сингонии со СТ тисонита- $\text{LaF}_3$ , которая при нагревании выше 370 К переходит в низкотемпературную модификацию ромбической сингонии, СТ  $\beta\text{-YF}_3$ .

Таблица 1

Кристаллохимические и размерные характеристики порошков соединений  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ), полученных взаимодействием соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  с 45% раствором  $\text{HF}$

$\text{LnF}_3$	Температура обработки, К	Рассчитанные размеры частиц, нм	Различные частицы РЭМ, нм	Сингония	Пр.гр.	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм
La	360	16	50-85	Гексагон.	$P3c1$	0,7196	-	0,7364
Ce	360	33	55-75	Гексагон.	$P3c1$	0,7133	-	0,7290
Pr	360	40	70-95	Гексагон.	$P3c1$	0,7081	-	0,7245
Nd	360	42	75-95	Гексагон.	$P3c1$	0,7037	-	0,7205
Sm	360	-	190-230	Гексагон.	$P3c1$	0,6958	-	0,7127
Sm	570	-	120-200	Ромб.	$Pnma$	0,6669	0,7068	0,4408
Gd	360	130x55	200x50	Ромб.	$Pnma$	0,6576	0,6989	0,4394

По данным РЭМ основной структурной формой исходных соединений  $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$  являются овальные или овально-продолговатые частицы со средним размером 0,3-3 мкм, которые объединены в плотные овальные агломераты или цепочечно-разветвленные структуры с размером до 20 мкм (рис. 3 А).

Соединения  $\text{LnF}_3$ , высушенные на воздухе или подвергшиеся длительной вакуумной сушке при температурах до 360 К, по данным РЭМ, в ряду от La до Nd имеют овальную форму частиц с размерами от 50 до 95 нм; частицы  $\text{GdF}_3$  имеют игольчатую форму с различными размерами от 200x50 до 350x80 нм, образующие агломераты с размерами до 12 мкм. Частицы соединения  $\text{SmF}_3$  в гексагональной сингонии образуют рыхлые овальные агломераты размером 2-40 мкм с различными единичными овальными частицами размером 190-230 нм (рис. 3 Б).

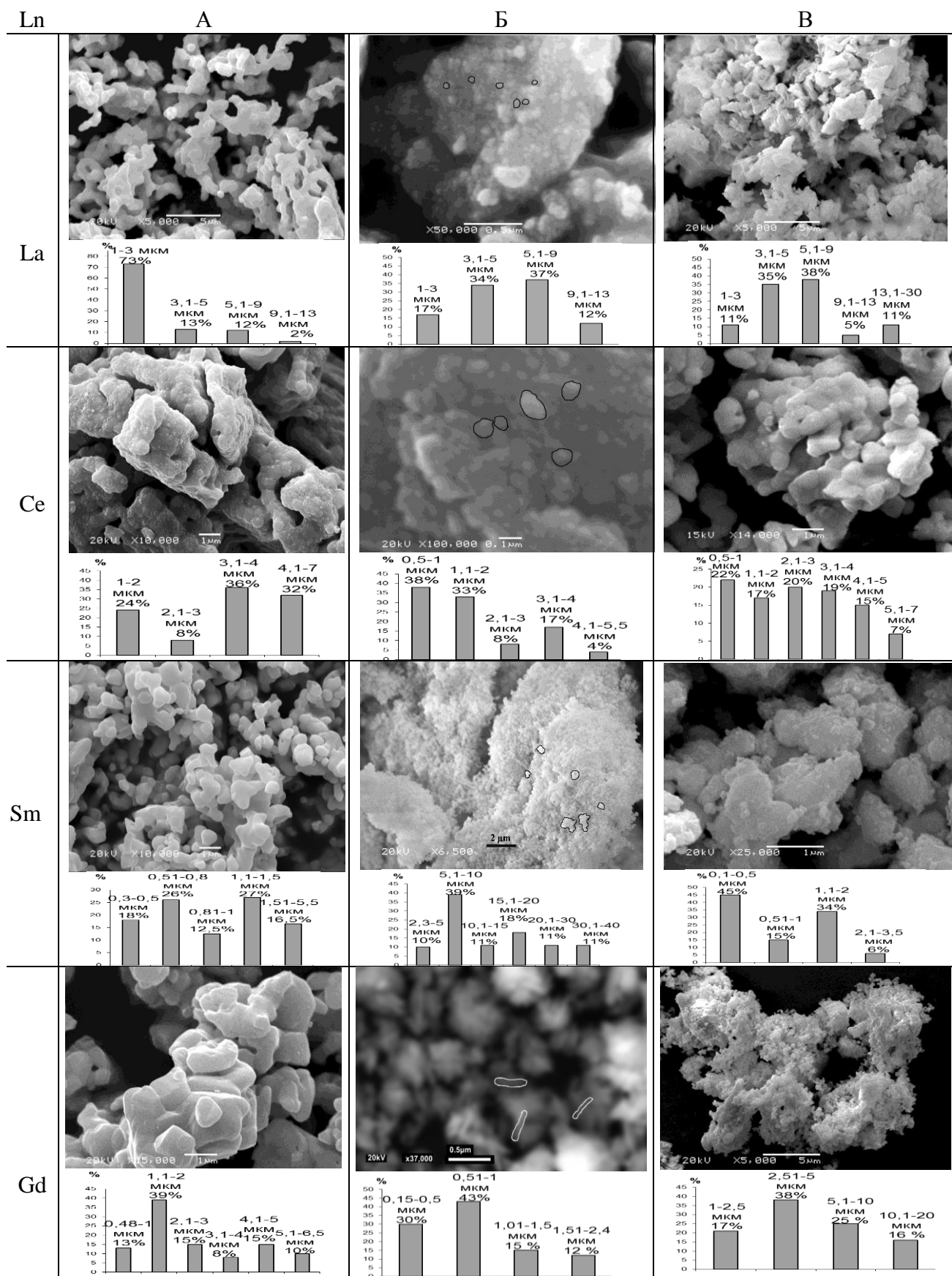


Рис. 3. Снимки частиц порошков соединений во вторичных электронах: А – соединений  $\alpha\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ; Б – соединений  $\text{LnF}_3$ , высушенных на воздухе или в вакууме при температурах до 360 К; В – соединений  $\text{LnF}_3$  термически обработанных при 600 К в парах продуктов пиролиза фторопласта, где  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ . На гистограммах представлено распределение агломератов по размерам (JEOL JSM-6510LV).

Термическая обработка наночастиц соединений  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Gd}$ ) при температурах выше 570 К в парах продуктов пиролиза фторопласта приводит к образованию отдельных кристаллов фаз, к уплотнению и укрупнению размеров агломератов. Термическая обработка метастабильной модификации  $\text{SmF}_3$  приводит к ее переходу в равновесную ромбическую модификацию с различными овальными единичными частицами размером 120-200 нм, образующими плотные агломераты до 3 мкм (рис. 3 В).

Основным фактором образования соединений  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Gd}$ ) в наноразмерном состоянии является природа редкоземельного элемента, скорость образования и роста зародышей  $\text{LnF}_3$  при взаимодействии соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  с водным раствором  $\text{HF}$ . Не установлено явного влияния на образование наночастиц таких факторов, как размер и форма частиц исходных соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и концентрации раствора  $\text{HF}$ .

По данным РЭМ в ряду соединений  $\text{LnF}_3$  от La до Nd происходит закономерное увеличение размера образующихся наночастиц от 50 до 95 нм (рис. 4 А). С увеличением размера наночастиц наблюдается закономерное уменьшение способности частиц к образованию агломератов. В ряду от La до Nd происходит уменьшение максимального размера образующихся агломератов от 13 мкм до 3,5 мкм (рис. 4 Б).

Особенность получения  $\text{SmF}_3$  заключается в том, что получена высоко симметричная модификация (СТ  $\text{LaF}_3$ ), которая находится в метастабильном состоянии, при нагревании выше 370 К переходит в низкотемпературную модификацию (СТ  $\beta\text{-YF}_3$ ). Фторид гадолиния, имеющий две полиморфные модификации, получен в ромбической модификации (СТ  $\beta\text{-YF}_3$ ).

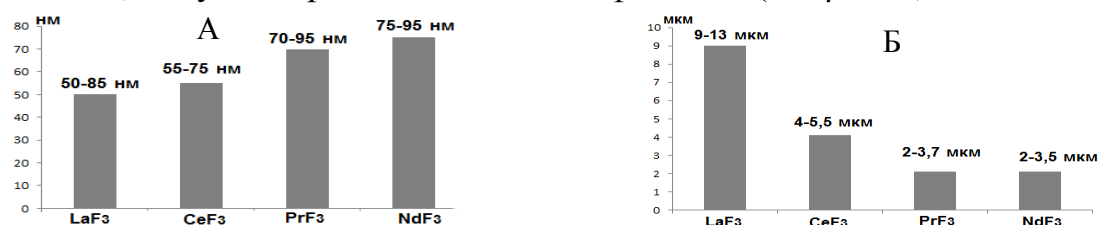


Рис. 4. Закономерности изменения размера частиц соединений  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}$ ), высушенных на воздухе или в вакууме при 370 К, по данным РЭМ: А – изменение минимальных различных наноразмерных частиц; Б – изменение максимального размера агломератов.

**В четвертой главе** представлены закономерности образования порошков соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) в микроразмерном состоянии при термической обработке шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с микро- и наноразмерными частицами фторидов, или из шихты, приготовленной действием эквивалентного количества водного раствора  $\text{HF}$  на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ), получен патент РФ № 2458862. Рассмотрена связь реакционной способности шихты с ее составом и условиями осуществления термической обработки. Методом синхронного термического анализа установлены температуры и энтальпии плавления соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ ).

**Закономерности образования соединений LnSF (Ln = La – Nd, Sm, Gd) при термической обработке шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с наноразмерными частицами фторидов.**

На дифрактограммах шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с наноразмерными частицами фторидов различимы четкие рефлексы соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и уширенные рефлексы соединений  $\text{LnF}_3$  (Ln = La – Nd, Gd). Для приготовления шихты состава  $1\text{Sm}_2\text{S}_3 : 1\text{SmF}_3$  использовался  $\text{SmF}_3$  в метастабильной высокотемпературной модификации с размерами частиц около 190-230 нм.

Продолжительность обработки 3-х грамм шихты для получения порошков соединений LnSF при 970 и 1070 К в атмосфере аргона и сульфидирующих газов составляет 10-20 минут (табл. 2).

По данным РФА соединения LnSF (Ln=La–Nd, Sm, Gd), обработанные при 570-970 К в атмосфере аргона и фторирующих газов, не содержат примесных фаз, параметры э.я. согласуются с литературными данными (табл. 2).

Таблица 2

Размерные характеристики компонентов шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$ -нано и кристаллохимические характеристики LnSF (Ln = La, Sm, Gd)

LnSF	Размр частиц $\text{LnF}_3$ , нм	Размер частиц $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , мкм	Температура обработки	Время обработки, мин	Сингония и пр.гр	Параметры э.я.	
						a, нм	c, нм
La	50-85	1-13	920 и 1070 К	10	тетрагон., P4/nmm	0,4042	0,6987
Sm	>190	0,3-6,5		20		0,3876	0,6875
Gd	200x50	0,5-6,5		10		0,8330	0,6861

Полученные порошки соединений LnSF (Ln = La – Nd, Sm, Gd), по данным РЭМ, имеют сходную морфологию частиц. Частицы LnSF (Ln = La, Gd) овальной формы с размерами 0,2-1 мкм с выраженными плоскостями и гранями образуют агломераты до 4 мкм (рис. 5).

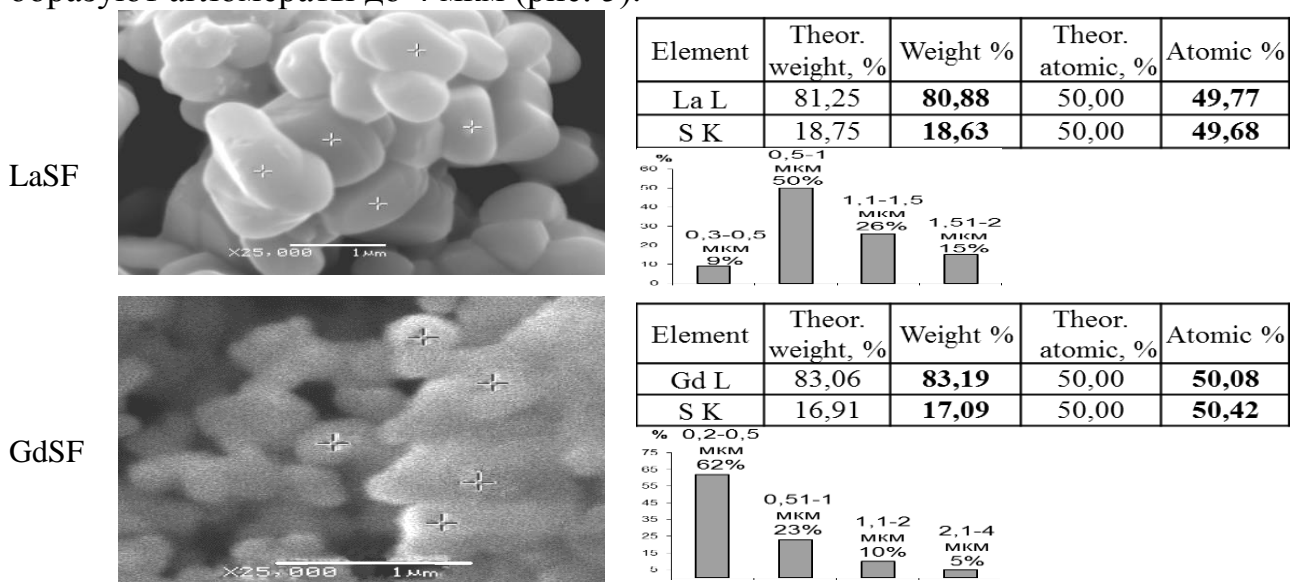


Рис. 5. Снимки частиц порошков соединений LnSF (Ln = La, Gd) во вторичных электронах, полученных термической обработкой шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с наноразмерными частицами фторида при 1070 К в течение 10 мин, и результаты рентгеноспектрального микроанализа распределения элементов на поверхности образцов (JEOL JSM-6510LV). На гистограммах представлено распределение частиц по размерам.

Для подтверждения однородности состава порошков соединений LnSF получены спектры распределения элементов на поверхности проб образцов LnSF (Ln = La, Gd) с помощью микроскопа JEOL JSM-6510LV (рис. 5). Сопоставляя данные РЭМ и РФА, можем утверждать, что при термической обработке шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с наноразмерными частицами фторида получены соединения LnSF с постоянной стехиометрией.

**Закономерности образования соединений LnSF (Ln = La – Nd, Sm, Gd) при термической обработке шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с микроразмерными частицами фторидов.**

Порошки соединений LnSF (Ln = La – Nd, Sm, Gd) получены обработкой шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с микроразмерными частицами фторидов при 970 и 1070 К в атмосфере аргона и сульфидирующих газов с последующей обработкой в атмосфере аргона и фторирующих газов при 570-970 К.

По данным РЭМ, частицы LnSF (Ln = La, Gd) овальной формы размером 0,2-1 мкм образуют агломераты до 5 мкм (рис. 5). Реакция получения порошков соединений LnSF из шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с микроразмерными частицами фторидов при термической обработке относится к твердофазным реакциям, где лимитирующей стадией является объемная диффузия. Наиболее подходящим кинетическим уравнением для описания взаимодействия является кинетическое уравнение Гистлинга-Броунштейна:  $\left[1 - \frac{2}{3}\alpha - (1-\alpha)^{3/2}\right] = kt$ , где  $\alpha$  –

выход продукта;  $k$  – константа скорости реакции;  $t$  – время синтеза, ч. Уравнение учитывает то, что фронт реакционной диффузии является сферическим и применимо при высоких скоростях реакций [11].

Процесс получения соединений LnSF шихты, состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с микроразмерными частицами фторидов также описан кинетическим уравнением сжимающейся сферы, в котором реакция лимитируется процессами кинетической природы:  $\left[1 - (1-\alpha)^{1/3}\right] = kt$ , где  $\alpha$  – выход продукта;  $k$  – константа скорости реакции;  $t$  – время синтеза, ч [11].

Для подтверждения правильности выбора кинетических уравнений построены зависимости функции выхода соединений LnSF от времени  $f(\alpha) - t$  и определены константы скоростей реакций (рис. 6).

Функции выхода соединений LnSF от времени  $f(\alpha) - t$  для уравнений сжимающейся сферы и Гистлинга-Броунштейна имеют линейных характер и проходят через начало координат. Отношения констант скоростей получения соединений LnSF по уравнениям Гистлинга-Броунштейна и сжимающейся сферы имеют один порядок.

При увеличении температуры обработки шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с микроразмерными частицами фторидов с 970 до 1070 К происходит увеличение скорости образования соединений LnSF более чем в 2 раза. В ряду P3Э La, Sm, Gd при одинаковых температурах обработки шихты происходит закономерное уменьшение констант скоростей образования соединений LnSF при 970 К более чем в 3 раза, при 1070 К более чем в 4 раза (табл. 3).



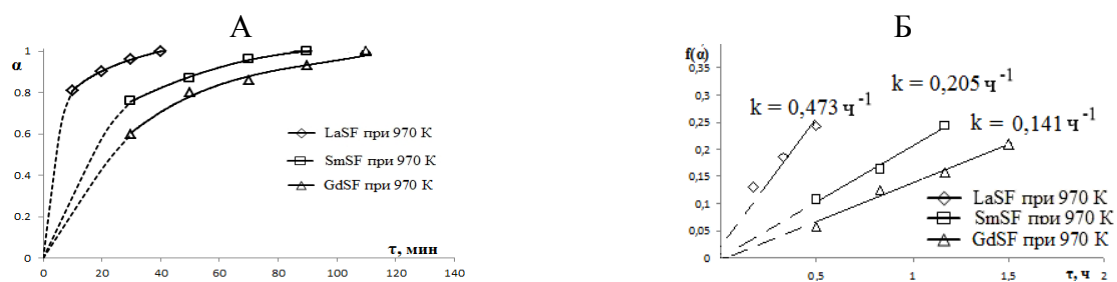


Рис. 6. Сравнение кинетических кривых образования соединений LnSF (Ln=La, Sm, Gd), полученных термической обработки при 970 К в атмосфере сульфидирующих газов, (А) и зависимостей функций выхода соединений LnSF от времени по кинетическому уравнению Гистлинга-Броунштейна (Б).

Таблица 3

Константы скоростей реакций получения LnSF (Ln=La, Sm, Gd) при термической обработке шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$ -микро, определенные по уравнению Гистлинга-Броунштейна.

LnSF	Константы скоростей $k, \text{ч}^{-1}$ при температурах		Отношение констант $k$ при температурах 970:1070
	970 К	1070 К	
La	0,473	1,820	1 : 3,9
Sm	0,205	0,440	1 : 2,2
Gd	0,141	0,415	1 : 2,9
Отношение констант $k$ в ряду La : Sm : Gd	3,4 : 1,5 : 1	4,4 : 1,1 : 1	

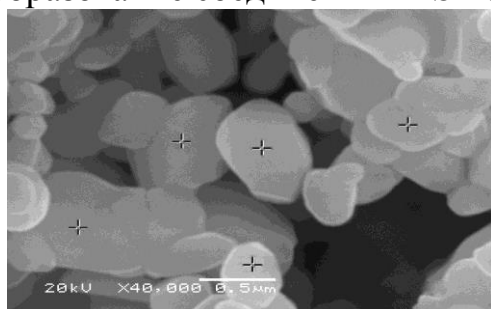
**Закономерности образования соединений LnSF (Ln = La – Nd, Sm, Gd) при термической обработки шихты, приготовленной действием эквивалентного количества раствора HF на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ).**

По данным РФА шихта, приготовленная действием эквивалентного количества водного раствора HF на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ), состоит из частиц соединений  $\text{LnF}_3$ ,  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  и  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  (рис. 7). По данным РЭМ в шихте состава  $1\text{La}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$  различимы три вида частиц: продолговатые палочкообразные частицы фазы  $\text{La}(\text{OH})_3$ ; овальные или овально-продолговатые плотные агломераты соединения  $\text{LaF}_3$ , образованные наноразмерными частицами с различными размерами 30-90 нм; и рыхлые агломераты до 1,1 мкм соединений  $\text{La}_2\text{S}_3$  с различными единичными частицами размером 60-90 нм (рис. 7). Образование фазы  $\text{Ln}(\text{OH})_3$  усложняет получение соединений LnSF при термической обработке шихты.



Рис. 7. Дифрактограмма и снимки частиц шихты во вторичных электронах при различном увеличении (JEOL JSM-6510LV), полученной действием эквивалентного количества водного раствора HF на соединения  $\text{La}_2\text{S}_3$  с последующим упариванием на воздухе при температуре 360 К.

Термической обработкой шихты, приготовленной действием эквивалентного количества водного раствора HF на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ) при 970 и 1070 К, получены порошки соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ), кристаллографические параметры которых соответствуют литературным данным. По данным РЭМ, полученные частицы порошка  $\text{LaSF}$  имеют овальную форму с размерами 0,2-0,5 мкм (рис. 8) образующих агрегаты до 2 мкм. По результатам рентгеноспектрального микроанализа распределения элементов на поверхности образца  $\text{LaSF}$ , подтверждено образование соединений  $\text{LnSF}$  с постоянной стехиометрией.



Element	Theor. weight, %	Weight %	Theor. atomic, %	Atomic %
La L	81,25	80,77	50,00	49,70
S K	18,75	18,60	50,00	49,60

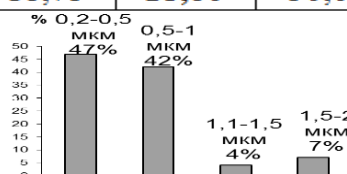


Рис. 8. Снимки частиц порошка  $\text{LaSF}$  во вторичных электронах, полученного термической обработкой шихты, приготовленной действием эквивалентного количества раствора HF на соединение  $\text{La}_2\text{S}_3$ , при 1070 К в течение 50 мин, и результаты рентгеноспектрального микроанализа распределения элементов на поверхности образца  $\text{LaSF}$  (JEOL JSM-6510LV). На гистограмме представлено распределение частиц и агрегатов по размерам.

Построены кривые образования соединения  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) из шихты, приготовленной действием эквивалентного количества раствора HF на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ), путем термической обработки при 970 и 1070 К, которые описаны кинетическими уравнениями Гистлинга-Броунштейна и сжимающейся сферы, определены константы скоростей образования соединений  $\text{LnSF}$  (рис. 9).

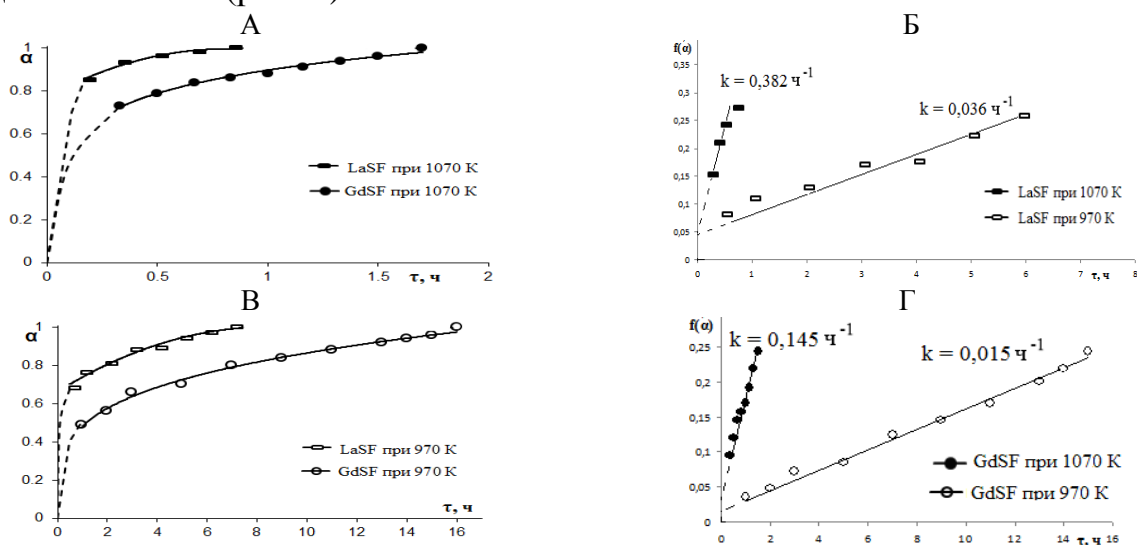


Рис. 9. Сравнение кинетических кривых образования соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Gd}$ ) (А) и зависимость функции выхода соединений  $\text{LnSF}$  от времени по уравнению Гистлинга-Броунштейна (Б), полученных путем термической обработки шихты, приготовленной взаимодействием  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  с водным раствором HF, при 970 и 1070 К в атмосфере сульфидирующих газов

Описание процесса получения соединений LnSF (Ln = La, Sm, Gd) из шихты, приготовленной действием эквивалентного количества раствора HF на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ), по кинетическому уравнению сжимающейся сферы не применимо, так как зависимость функции выхода соединений LnSF от времени  $f(\alpha) - t$  аппроксимируется линией с низкой величиной достоверности и не проходит через начало координат.

По отношению констант, полученных по уравнению Гистлинга-Броунштейна, увеличение температуры обработки шихты с 970 до 1070 К приводит к увеличению скорости получения соединений LnSF более чем в 9 раз. В ряду соединений LnSF (Ln = La – Nd, Sm, Gd) при одинаковых температурах обработки шихты происходит закономерное уменьшение скоростей образования соединений LnSF более чем в 2 раза.

На скорость образования порошков соединений LnSF (Ln = La – Nd, Sm, Gd), полученных термической обработкой различных прекурсоров, влияет состав шихты, размер частиц и температура обработки шихты, а также природа редкоземельного элемента.

Самым эффективным способом получения порошков соединений LnSF является термическая обработка шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  с наноразмерными частицами фторидов из-за высокой реакционной способностью наночастиц.

По отношению констант скоростей реакции образования соединений LnSF, полученных по уравнению Гистлинга-Броунштейна, можно заключить, что реакционная способность прекурсора состава  $1\text{La}_2\text{S}_3 : 1\text{LaF}_3$  с микроразмерными частицами фторида при 970 и 1070 К более чем в 2 раза выше, чем у шихты, приготовленной действием эквивалентного количества раствора HF на соединение  $\text{La}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ).

### **Определение температур и энтальпии плавления соединений LnSF (Ln = La – Nd, Sm) методом синхронного термического анализа.**

Впервые методом СТА определены температуры и энтальпии плавления соединений LnSF (Ln = La – Nd, Sm) (табл. 4).

Таблица 4

Данные термического анализа проб образцов соединений LnSF (Ln = La – Nd, Sm)

Характеристики	Параметры				
Фазовый состав (РФА, МСА)	LaSF	CeSF	PrSF	NdSF	SmSF
Масса пробы, мг	114,52	116,20	108,87	111,72	104,84
Уменьшение массы $\Delta m$ , мг	0,223	0,340	0,227	0,113	0,010
Состав образцов после СТА	LaSF	CeSF	PrSF	NdSF	SmSF
$T_{пл}$ , К	$1713 \pm 7$	$1683 \pm 7$	$1661 \pm 7$	$1654 \pm 7$	$1587 \pm 7$
Площадь пика S, мкВс/мг	24,81	22,3	21,86	21,85	19,67
Энтальпия плавления $\Delta H$ , Дж/г	241	213	207	206	179
Энтальпия плавления $\Delta H$ , кДж/моль	$45,7 \pm 4,6$	$40,7 \pm 4,1$	$39,7 \pm 4,0$	$40,2 \pm 4,0$	$36,1 \pm 3,6$

На зависимостях СТА присутствует только один пик плавления соединений LnSF, после которого вся проба переходит в расплав, на кривых охлаждения фиксируется только один пик плавления. Не зафиксированы пики



плавления примесей либо пики плавления первичных кристаллов. Форма пика характерна для фазовых превращений, которым на диаграмме соответствует неинвариантное состояние фаз, формы пиков плавления реперных веществ подобны, плавление происходит в узком интервале температур (рис. 10). Образцы после СТА однофазны, что указывает на конгруэнтный характер плавления соединений LnSF ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ ) и согласуется с литературными данными [6].

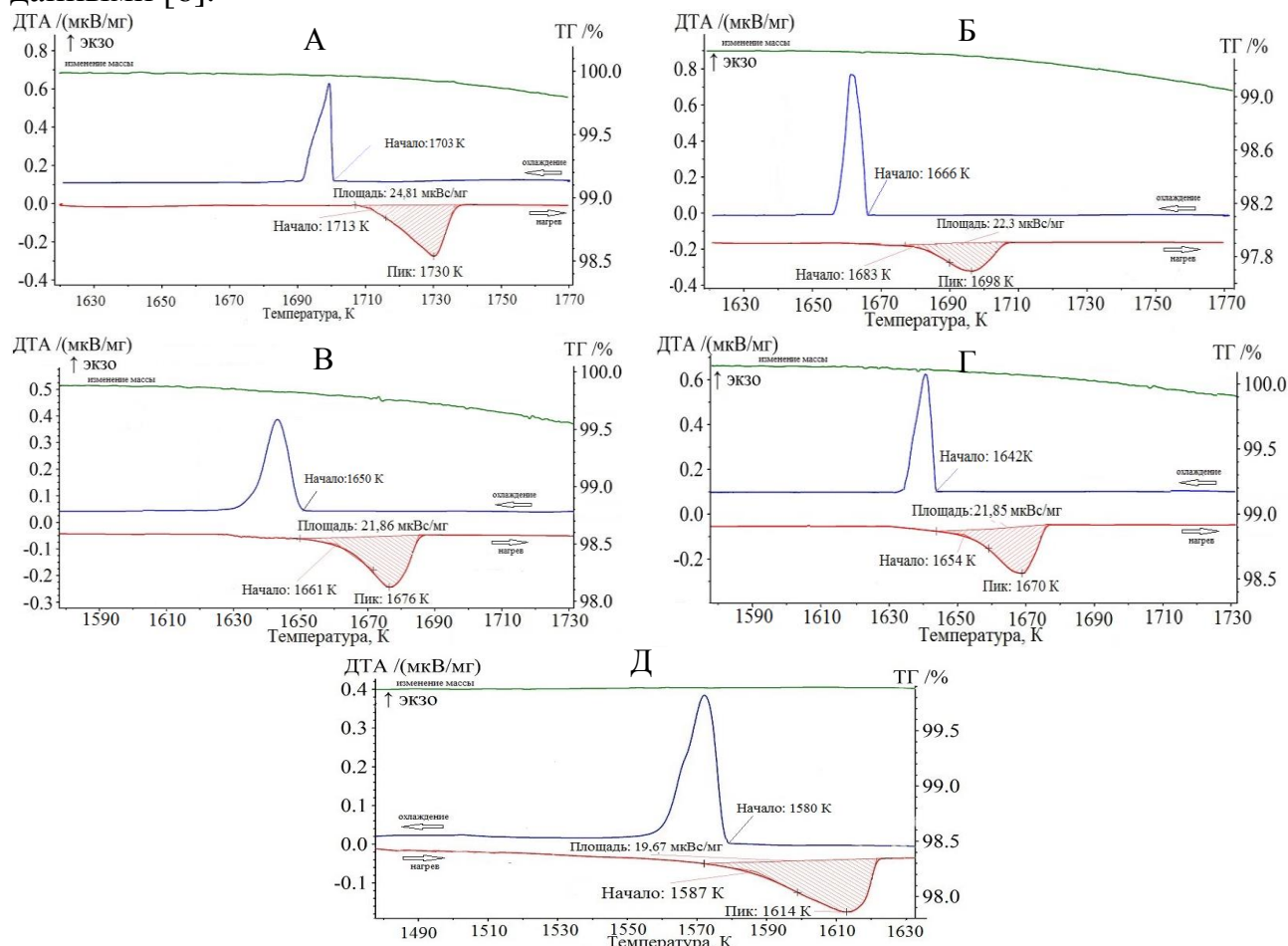


Рис. 10. Зависимости синхронного термического анализа образцов соединений LnSF: А – LaSF; Б – CeSF; В – PrSF; Г – NdSF; Д – SmSF. Установка STA 449 F3 Jupiter, скорость нагрева 10 K/мин, поток газа 20 мл/мин.

На пиках плавления проб соединений LnSF в явном виде выражен линейный участок, экстраполяция которого к базовой линии позволяет определить температуры плавления соединений. Используя зависимость  $\Delta H/S$  от температуры [8], определены энтальпии плавления соединений LnSF ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ ) (табл. 4).

Построены зависимости изменения температур и энтальпии плавления соединений LnSF ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ ) от ионного радиуса  $\text{Ln}^{3+}$  (КЧ 9), которые аппроксимированы линейно и полиномом второй степени (рис. 11). В изменении температур и энтальпии плавления соединений LnSF наблюдается появление тетрадного эффекта, что коррелирует с электронным строением РЗЭ.

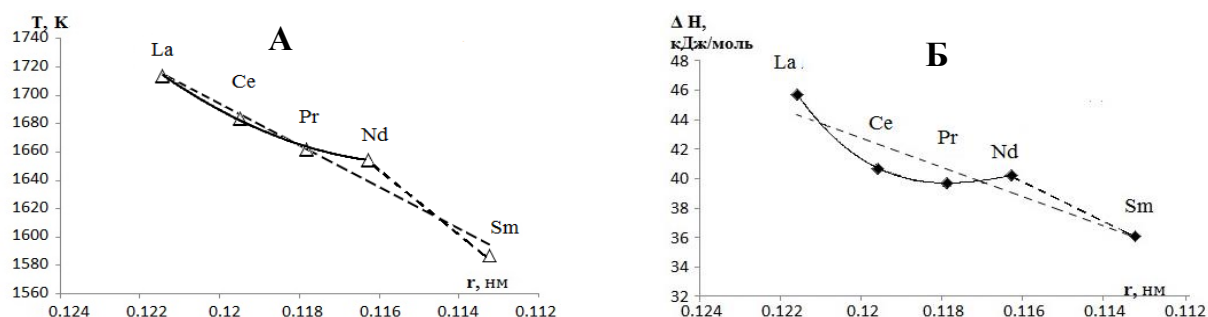


Рис. 11. Зависимость изменения температуры (А) и энтальпии плавления (Б) соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}$ ) от ионного радиуса РЗЭ: пунктирная линия – линейная аппроксимация; сплошная линия – аппроксимация полиномом второй степени.

В пятой главе изложены данные по изучению фазовых равновесий в системах  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) при 970 и 1170 К.

Впервые получены соединения состава  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  ( $2\text{BaF}_2 : 1\text{Ln}_2\text{S}_3$ ) для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ . С помощью программ ITO и TREOR 90 соединения  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  проиндексированы в ромбической сингонии, пр.гр.  $A2_1am$  (рис. 12, табл. 5).

В ряду соединений  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) симбатно с уменьшением ионного радиуса РЗЭ происходит уменьшение параметров э.я. (табл. 5).

Образование фазы  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  только для  $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ , наиболее вероятно, связано как с размерными и энергетическими факторами, так и с изменениями фазовых равновесий в системах  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  начиная с  $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ .

Таблица 5

Кристаллохимические и физико-химические характеристики соединений  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ).

Соединения	Сингония	Пр.гр.	Параметры э.я.			Характер плавления	$T_{\text{пл}}, \text{K}$	$H, \text{МПа}$
			$a, \text{нм}$	$b, \text{нм}$	$c, \text{нм}$			
$\text{Ba}_2\text{La}_2\text{S}_3\text{F}_4$	ромб.	$A2_1am$	0,7079	0,7677	0,4278	Инконгр.	$1581 \pm 7$	3380
$\text{Ba}_2\text{Ce}_2\text{S}_3\text{F}_4$	ромб.	$A2_1am$	0,7014	0,7592	0,4237	Инконгр.	$1553 \pm 7$	2850
$\text{Ba}_2\text{Pr}_2\text{S}_3\text{F}_4$	ромб.	$A2_1am$	0,6997	0,7609	0,4234	Инконгр.	-	2480

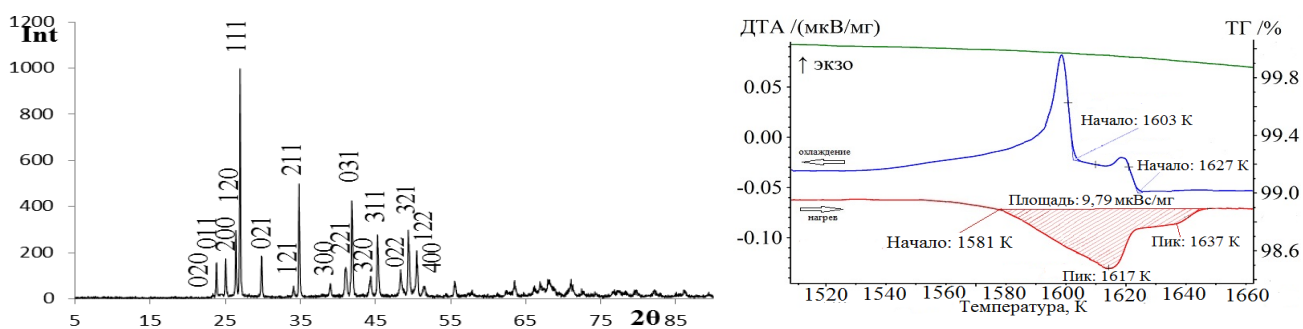


Рис. 12. Дифрактограмма и зависимость СТА фазы состава  $\text{Ba}_2\text{La}_2\text{S}_3\text{F}_4$ , отожденной при 1170 К в течение 300 ч. Дифрактометр Дрон-7  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр; установка STA 449 F3 Jupiter.

По данным СТА, РФА, МСА соединения  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) плавятся инконгруэнтно.

На термограммах после пика плавления фазы  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$ ) зафиксирован пик плавления первичных кристаллов, на кривой охлаждения зафиксированы пики кристаллизации первичных кристаллов и фазы  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$ .

(рис. 12). Определены температуры плавления соединений  $Ba_2Ln_2S_3F_4$  ( $Ln = La, Ce$ ) (табл. 5).

На дифрактограммах образцов соединений  $Ba_2Ln_2S_3F_4$ , после проведения термического анализа, появляются рефлексы  $\gamma$ -фазы (СТ  $Th_3P_4$ ) из систем  $BaS - Ln_2S_3$  ( $Ln = La, Ce, Pr$ ). Составлена схема инконгруэнтного плавления фазы  $Ba_2La_2S_3F_4$ :



При нахождении соединения  $Ba_2La_2S_3F_4$  в равновесии с сопряженными фазами системы  $BaF_2 - LaF_3 - La_2S_3 - BaS$  изменяется параметр э.я., что свидетельствует о существовании ограниченной области твердого раствора на основе соединения  $Ba_2La_2S_3F_4$  (рис. 13).

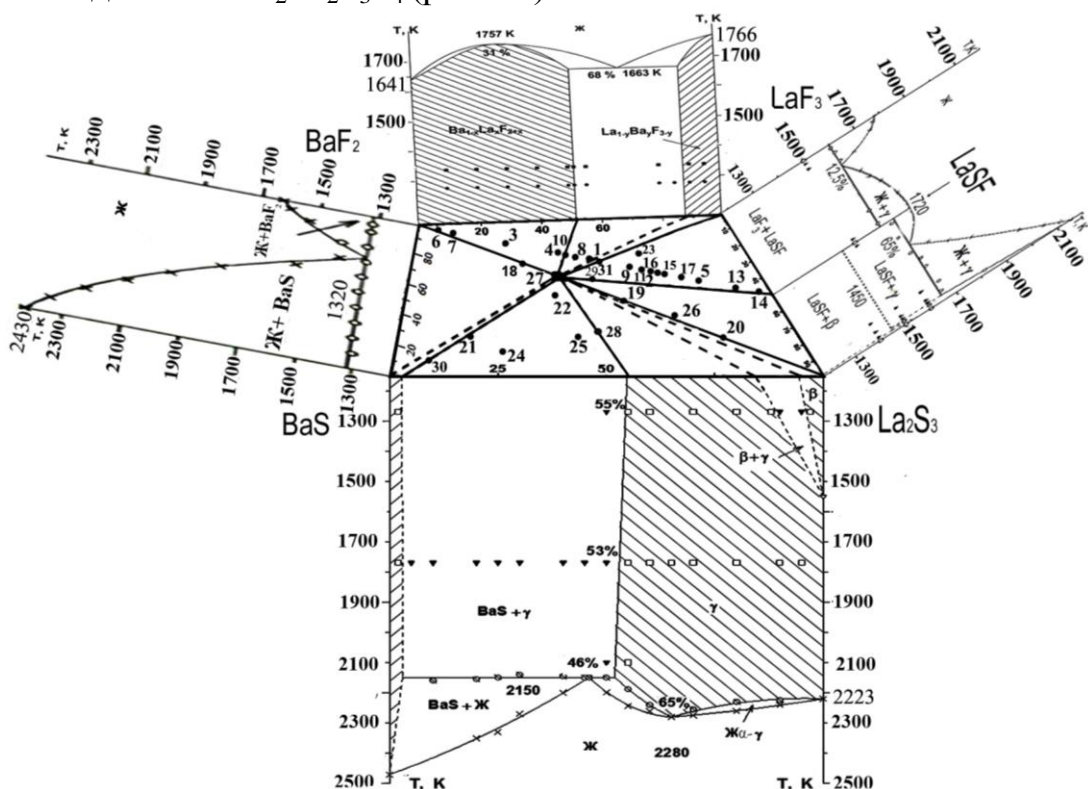


Рис. 13. Положение коннод в системе  $BaF_2 - LaF_3 - La_2S_3 - BaS$  при 1170 К. Сплошной линией обозначены подтвержденные экспериментом конноды, штриховкой обозначено теоретическое положение коннод.

Таблица 6

Химический и фазовый состав литых образцов системы  $BaF_2 - LaF_3 - La_2S_3 - BaS$ , отоженных при 1170 К в течение 350 ч

Химический состав, мол%			Фазовый состав образцов			Химический состав, мол%			Фазовый состав образцов		
№ обр.	$BaF_2$	$LaSF$				№ обр.	$BaS$	$LaF_3$			
3	75	25	$Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$	$Ba_2La_2S_3F_4$		30	87	13		$Ba_2La_2S_3F_4$	$BaS$
10	58	42	$Ba_{4\pm x}La_{3\pm x}F_{17\pm x}$	$Ba_2Ln_2S_3F_4$		21	75	25	ТР $\gamma-Ln_2S_3$	$Ba_2La_2S_3F_4$	$BaS$
8	50	50	$Ba_{1-y}La_yF_{3-y}$	$Ba_2La_2S_3F_4$		22	50	50	ТР $\gamma-Ln_2S_3$	$Ba_2La_2S_3F_4$	$BaS$
31	47	53	$Ba_{1-y}La_yF_{3-y}$	$Ba_2La_2S_3F_4$		29	40	60	$Ba_2La_2S_3F_4$	$LaSF$	
2	33,3	66,6(6)	$Ba_{1-y}La_yF_{3-y}$	$Ba_2La_2S_3F_4$	$LaSF$	23	25	75	$Ba_{1-y}La_yF_{3-y}$	$Ba_2La_2S_3F_4$	$LaSF$
5	20	80	$Ba_{1-y}La_yF_{3-y}$	$Ba_2La_2S_3F_4$	$LaSF$	Фазовый состав образцов					
№ обр	$BaF_2$	$La_2S_3$	Фазовый состав образцов			24	70	30	ТР $\gamma-Ln_2S_3$	$Ba_2La_2S_3F_4$	$BaS$
18	75	25	$Ba_{1-x}La_xF_{2+x}$	$Ba_2La_2S_3F_4$		25	50	50	ТР $\gamma-Ln_2S_3$	$Ba_2La_2S_3F_4$	$BaS$
27	66,6(6)	33,3	$Ba_2La_2S_3F_4$								
19	50	50	ТР $\gamma-Ln_2S_3$	$Ba_2La_2S_3F_4$		28	46	54	ТР $\gamma-Ln_2S_3$	$Ba_2La_2S_3F_4$	
20	25	75	ТР $\gamma-Ln_2S_3$	$Ba_2La_2S_3F_4$		26	25	75	ТР $\gamma-Ln_2S_3$	$Ba_2La_2S_3F_4$	$LaSF$

Фазовые равновесия в системах  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) качественно подобны. Соединение состава  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  ( $2\text{BaF}_2 : 1\text{Ln}_2\text{S}_3$ ) находится в равновесии с фазами, образующими данную систему:  $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{F}_{2+x}$ ,  $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Ln}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ ,  $\text{Ba}_{1-y}\text{Ln}_y\text{F}_{3-y}$ , ТР  $\gamma\text{-Ln}_2\text{S}_3$ ,  $\text{BaS}$ ,  $\text{LnSF}$  (табл. 6). Соединение  $\text{Ba}_2\text{Ln}_2\text{S}_3\text{F}_4$  разбивает коннодами систему  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}$ ) на 7 основных подчиненных треугольников (рис. 13).

В системах  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) при соотношении компонентов  $2\text{BaF}_2 : 1\text{Ln}_2\text{S}_3$  соединение  $\text{Ba}_2\text{Ln}_3\text{S}_3\text{F}_4$  присутствует в следовых количествах, в равновесии находятся фазы  $\text{LnSF}$ ,  $\text{BaLn}_2\text{S}_4$  и соединение состава  $\text{Ba}_{4\pm x}\text{Ln}_{3\pm x}\text{F}_{17\pm x}$ .

В сечениях  $\text{BaF}_2 - \text{LnSF}$  систем  $\text{BaF}_2 - \text{LnF}_3 - \text{Ln}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) физико-химическими методами анализа не установлено образование сложного соединения при соотношении компонентов  $1\text{BaF}_2 : 2\text{LnSF}$ .

## ВЫВОДЫ

1. Фториды  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ) в микро- и наноразмерном состоянии получены результате кристаллизации осадка при взаимодействии соединений  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  с водным раствором  $\text{HF}$ . В ряду соединений от  $\text{LaF}_3$  до  $\text{NdF}_3$  происходит закономерное увеличение минимальных различимых частиц с 50-85 до 75-95 нм. Соединение  $\text{GdF}_3$  получено в ромбической модификации с частицами игольчатой формы преимущественного размера 200x50 нм. Соединение  $\text{SmF}_3$  получено в метастабильной гексагональной модификации с частицами размером 190-230 нм. При термической обработке в парах пиролиза фторопласта при 570-970 К наночастицы  $\text{LnF}_3$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Gd}$ ) образуют агломераты размером 0,5-20 мкм; соединение  $\text{SmF}_3$  переходит в ромбическую модификацию с частицами 120-200 нм образующими агломераты до 3,5 мкм.

2. Установлено влияние размерности частиц  $\text{LnF}_3$  (микро-: 190-230 нм, нано-: 50-95 нм) и температуры обработки шихты (970 и 1070 К) на скорость образования соединений  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). По отношению констант, полученных по кинетическим уравнениям Гистлинга-Броунштейна и сжимающейся сферы, увеличение температуры обработки шихты  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$ -микро с 970 до 1070 К приводит к увеличению скорости образования соединений  $\text{LnSF}$  более чем в 2 раза, в ряду  $\text{La}, \text{Sm}, \text{Gd}$  происходит уменьшение скорости образования  $\text{LnSF}$  при 970 К более чем в 3 раза, при 1070К более чем в 4 раз.

3. При воздействии раствора  $\text{HF}$  на соединения  $\text{Ln}_2\text{S}_3$  ( $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 2\text{HF}$ ) образуется шихта, состоящая из фаз:  $\text{Ln}(\text{OH})_3$ ,  $\text{LnF}_3$  и  $\text{Ln}_2\text{S}_3$ , при обработке которой при 970 и 1070К образуются соединения  $\text{LnSF}$  ( $\text{Ln} = \text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ ). По отношению констант, полученных по кинетическому уравнению Гистлинга-Броунштейна, увеличение термической обработки шихты с 970 до 1070 К приводит к увеличению скорости образования соединений  $\text{LnSF}$  в 10 раз. В ряду  $\text{La} - \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$  происходит уменьшение скорости образования  $\text{LnSF}$  более чем в 2 раза.

4. Методом синхронного термического анализа определены температуры и энтальпии плавления соединений: LaSF ( $T_{пл} = 1713 \pm 7$  К,  $\Delta H = 45,7 \pm 4,6$  кДж/моль); CeSF ( $T_{пл} = 1683 \pm 7$  К,  $\Delta H = 40,7 \pm 4,1$  кДж/моль), PrSF ( $T_{пл} = 1661 \pm 7$  К,  $\Delta H = 39,7 \pm 4,0$  кДж/моль), NdSF ( $T_{пл} = 1654 \pm 7$  К,  $\Delta H = 40,2 \pm 4,0$  кДж/моль), SmSF ( $T_{пл} = 1587 \pm 7$  К,  $\Delta H = 36,1 \pm 3,6$  кДж/моль). В изменении температур и энтальпии плавления в ряду LnSF наблюдается тетрадный эффект.

5. Впервые получены соединения  $Ba_2Ln_2S_3F_4$  (Ln = La, Ce, Pr) ромбической сингонии, пр.гр.  $A2_1am$ , с параметрами э.я.:  $Ba_2La_2S_3F_4$   $a = 0,7079$  нм,  $b = 0,7677$  нм,  $c = 0,4278$  нм, плавящееся инконгруэнтно при  $1581 \pm 7$  К;  $Ba_2Ce_2S_3F_4$   $a = 0,7014$  нм,  $b = 0,7592$  нм,  $c = 0,4237$  нм, плавящееся инконгруэнтно при  $1553 \pm 7$  К.

6. Фазовые равновесия систем  $BaF_2 - LnF_3 - Ln_2S_3 - BaS$  (Ln = La, Ce, Pr) подобны. Соединения  $Ba_2Ln_2S_3F_4$  при 1170 К находятся в равновесии с фазами, образующими систему  $BaF_2 - LnF_3 - Ln_2S_3 - BaS$  и разбивает ее на 7 подчиненных треугольников. В системах  $BaF_2 - LnF_3 - Ln_2S_3 - BaS$  (Ln = Nd, Sm, Gd) в равновесии находятся исходные соединения и фазы, образующиеся в двухкомпонентных боковых системах.

#### Список цитируемой литературы:

1. Sobolev, B. P. The Rare Earth Trifluorides: Part 1. / B. P. Sobolev – Barcelona: Institut d'Estudis Catalans, Spain, 2000. – P. 530.
2. Неорганические нанофториды и нанокompозиты на их основе / С. В. Кузнецов, В. В. Осико, Е. А. Ткаченко и др. // Успехи химии. – 2006. – Т.75. – № 12. – С. 1193 – 1211.
3. Tressaud, A. Functionalized inorganic fluorides: Synthesis, characterization and properties of nanostructured solids / A. Tressaud // J. Wiley. & Sons. Inc. – 2010. – p. 614.
4. Pauwels, D. Design and optical properties of rare earth-based mixed-anions (O, S, F) compounds / D. Pauwels, A. Demourgues, A. Tressaud // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. – 2003. – V. 755. – DD. 7.8.1 – 7.8.6.
5. Pauwels, D. Cristallochimie des composés de terres rares à anion mixtes. Propriétés d'absorption UV-visible / D. Pauwels. – école doctorale des sciences chimiques, L'université bordeaux. I., 2003. – P. 145.
6. Абдрахманов, Э. С. Синтез, фазовые равновесия, структуры и свойства фаз в системах  $LnF_3 - Ln_2S_3$  (Ln = La – Lu),  $CaF_2 - LnF_3 - Ln_2S_3 - CaS$  (Ln = Gd, Yb): автореф. дис. ... канд. хим. наук / Э. С. Абдрахманов. – Тюмень, 2004. – С. 22.
7. Shannon, R. D. Effective Ionic Radii / R. D. Shannon // Acta Cryst. – 1976. – V 32. – P. 751 – 767.
8. Елышев, А. В. Фазовые равновесия в системах  $Ln'_2S_3 - Ln''_2S_3$ ,  $SrLn'_2S_4 - SrLn''_2S_4$  ( $Ln' = La - Lu$ ;  $Ln'' = La - Lu$ ): автореф. дис. ... канд. хим. наук / А. В. Елышев. – Тюмень, 2013. – С. 22.
9. Дубовик, М. Ф. Эффективность фторирующей атмосферы при выращивании кристаллов фторидов редкоземельных элементов / М. Ф. Дубовик, А. И. Промоскаль, Н. Н. Смирнов // Изв. АН СССР. неорг. матер. – 1968. – Т. 4. – № 9. – С. 1580 – 1583.
10. Иверонова, В. И. Теория рассеяния рентгеновских лучей / В. И. Иверонова, Г. П. Ревкевич. // – М.: МГУ, 1978. – С. 277.
11. Браун, М. Реакции твердых тел. / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – С. 360.

### **Основные публикации по теме диссертации:**

#### *Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах*

1. Михалкина, О. Г. Получение соединений редкоземельных элементов с использованием сульфидов / О. Г. Михалкина, П. П. Федоров, П. О. Андреев // Химическая технология. – 2011. – № 12. – С. 706 – 710.

2. Михалкина, О. Г. Получение порошков соединений LnSF (Ln = La – Gd) из микро- и наноразмерной шихты состава  $1\text{Ln}_2\text{S}_3 : 1\text{LnF}_3$  / О. Г. Михалкина, О. В. Андреев, С. Ю. Удовиченко // Вестник Тюменского государственного университета. – 2012. – № 5. – С. 12 – 18.

3. Андреев, О. В. Формы наночастиц  $\text{CeF}_3$ , полученные взаимодействием  $\text{Ce}_2\text{S}_3$  с раствором HF / О. В. Андреев, О. Г. Михалкина // Вестник Омского университета. – 2012. – № 4. – С. 88 – 91.

4. Михалкина, О. Г. Фазовые равновесия в сечении  $\text{BaF}_2 - \text{SmSF}$  четырехугольника  $\text{BaF}_2 - \text{SmF}_3 - \text{Sm}_2\text{S}_3 - \text{BaS}$  / О. Г. Михалкина, Л. Н. Моница, М. Д. Петрова // Вестник Тюменского государственного университета. – 2013. – № 5. – С. 57 – 62.

#### *Патенты*

5. Пат. 2445269 Российская Федерация, МПК С 01 F 17/00. Способ получения трифторидов редкоземельных элементов / Андреев П. О., Федоров П. П., Михалкина О. Г., Бойко А. Н. ; заявитель и патентообладатель Тюм. гос. ун-т. – № 2010126809/05 ; заявл. 30.06.10 ; опубл. 20.03.12, Бюл. № 8.

6. Пат. 2458862 Российская Федерация, МПК С 01 F 17/00. Способ получения порошков соединений LnSF (Ln = La – Dy) / Михалкина О. Г., Андреев П. О., Бойко А. Н. ; заявитель и патентообладатель Тюм. гос. ун-т. – № 2011108132/05 ; заявл. 02.03.11 ; опубл. 20.08.12, Бюл. № 23.

#### *Другие научные публикации*

7. Михалкина, О. Г. Фазовые диаграммы систем  $\text{AF}_2 - \text{LaSF}$  (A=Ca, Sr, Ba) / О. Г. Михалкина, А. Н. Бойко, П. О. Андреев // IX международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу : тез. докл. – Пермь, 2010. – С. 219.

8. Михалкина, О. Г. Фазовые диаграммы систем  $\text{AF}_2 - \text{LnSF}$  (A = Sr, Ba; Ln = La, Nd) / О. Г. Михалкина, П. О. Андреев, В. Б. Карнаухов, А. Н. Бойко // V Всероссийская конференция «Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах – ФАГРАН – 2010» : тез. докл. – Воронеж, 2010. – С. 580 – 581.

9. Михалкина, О. Г. Получение порошков  $\text{LaF}_3$  и  $\text{LaSF}$  (Ln = La – Dy) / О. Г. Михалкина, П. О. Андреев // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : тез. докл. – Волгоград : ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – С. 140.

10. Михалкина, О. Г. Получение нанопорошков  $\text{LaF}_3$  (Ln = La – Dy) по реакции  $\text{La}_2\text{S}_3$  с раствором HF / О. Г. Михалкина // Всероссийская конференция «Химия твердого тела и функциональные материалы» : тез. докл. – Екатеринбург, 2012. – С. 125.

11. Михалкина, О. Г. Получение микро- и наноразмерных порошков  $\text{LnF}_3$  (Ln = La – Lu, Y) / О. Г. Михалкина, О. В. Андреев, И. А. Разумкова // 9-я Всероссийская конференция «Химия фтора» : тез. докл. – Москва, 2012. – С. 61.